

#3

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011189640

WPI Acc No: 1997-167565/ 199716

XRAM Acc No: C97-054236

**Crosslinkable polysiloxane coating composition - contg. phosphorus cpd.  
to suppress platinum catalyst activity at room temp. but allow rapid  
hardening at reaction temp.**

Patent Assignee: GE BAYER SILICONES GMBH & CO KG (GENE ); BAYER AG (FARB  
)

Inventor: HASELHORST R

Number of Countries: 021 Number of Patents: 014

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 761759	A2	19970312	EP 96113292	A	19960820	199716 B
AU 9664302	A	19970306	AU 9664302	A	19960827	199718
NO 9603609	A	19970303	NO 963609	A	19960829	199719
DE 19532316	C1	19970522	DE 1032316	A	19950901	199725
CA 2184441	A	19970302	CA 2184441	A	19960829	199728
JP 9183906	A	19970715	JP 96242512	A	19960827	199738
EP 761759	A3	19970917	EP 96113292	A	19960820	199749
KR 97015668	A	19970428	KR 9637665	A	19960831	199817
TW 343992	A	19981101	TW 96110348	A	19960826	199918
AU 716990	B	20000316	AU 9664302	A	19960827	200024
NO 311139	B1	20011015	NO 963609	A	19960829	200169
EP 761759	B1	20030402	EP 96113292	A	19960820	200325
DE 59610291	G	20030508	DE 510291	A	19960820	200332
			EP 96113292	A	19960820	
ES 2196110	T3	20031216	EP 96113292	A	19960820	200413

Priority Applications (No Type Date): DE 1032316 A 19950901

Cited Patents: US 4329275; US 5334687

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 761759	A2	G	8	C08L-083/04	
Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FI FR GB IT LI NL PT SE					
AU 9664302	A			C08F-299/08	
NO 9603609	A			C08L-083/04	
DE 19532316	C1		6	C08L-083/07	
CA 2184441	A			C08L-083/07	
JP 9183906	A		7	C08L-083/07	
EP 761759	A3			C08L-083/04	
KR 97015668	A			C08L-083/04	
TW 343992	A			C08L-083/04	
AU 716990	B			C08F-299/08	Previous Publ. patent AU 9664302
NO 311139	B1			C08L-083/04	Previous Publ. patent NO 9603609
EP 761759	B1	G		C08L-083/04	
Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FI FR GB IT LI LT NL PT SE					
SI					
DE 59610291	G			C08L-083/04	Based on patent EP 761759
ES 2196110	T3			C08L-083/04	Based on patent EP 761759

Abstract (Basic): EP 761759 A

The crosslinkable compsn. opt. also contg. water or anorganic

solvent and useful in coatings comprises: (a) a polysiloxane offering at least two olefinic or acetylenic unsatd. bonds; (b) a polyhydrogen-siloxane offering at least two directly Si-bonded H atoms; (c) a hydrosilylation catalyst (pref. a Pt cpd. or complex or elemental Pt on a carrier); (d) an inhibitor; (e) a P cpd. of formula  $PR_3$  where R = H, 1-18C alkyl, 6-30C aryl, 7-31C alkaryl or  $OR_1$  (where  $R_1$  = as for R excluding H) and each of the aryl gps. can be alkyl-substd.; and opt. also (f) further auxiliaries.

ADVANTAGE - Use of (c) and (e) overcomes the problems associated with prior-art polysiloxane addn.-crosslinking compsns. and gives compsns. which harden rapidly at the reaction temp. but in which catalytic activity at room temp. is suppressed.

Dwg.0/0

Title Terms: CROSSLINK; POLYSILOXANE; COATING; COMPOSITION; CONTAIN;  
PHOSPHORUS; COMPOUND; SUPPRESS; PLATINUM; CATALYST; ACTIVE; ROOM;  
TEMPERATURE; ALLOW; RAPID; HARDEN; REACT; TEMPERATURE

Derwent Class: A26; A82; E19; G02

International Patent Class (Main): C08F-299/08; C08L-083/04; C08L-083/07






International Patent Class (Additional): C08G-077/38; C08K-005/05;  
C08K-005/49; C08L-083/05; C09D-183/07

File Segment: CPI

## Crosslinkable mixtures, a method of preparing them and their use

**Patent number:** AU716990  
**Publication date:** 2000-03-16  
**Inventor:** HASELHORST ROLF  
**Applicant:** GE BAYER SILICONES GMBH & CO  
**Classification:**  
- international: C08F299/08  
- european: C08K5/49; C08L83/04; C09D183/04  
**Application number:** AU19960064302 19960827  
**Priority number(s):** DE19951032316 19950901

**Also published as:**

 EP0761759 (A2)  
 JP9183906 (A)  
 EP0761759 (A3)  
 EP0761759 (B1)  
 DE19532316 (C1)

[Report a data error here](#)

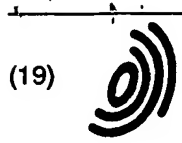
Abstract not available for AU716990

Abstract of corresponding document: **EP0761759**

The crosslinkable compsn. opt. also contg. water or anorganic solvent and useful in coatings comprises: (a) a polysiloxane offering at least two olefinic or acetylenic unsatd. bonds; (b) a polyhydrogen-siloxane offering at least two directly Si-bonded H atoms; (c) a hydrosilylation catalyst (pref. a Pt cpd. or complex or elemental Pt on a carrier); (d) an inhibitor; (e) a P cpd. of formula  $PR_3$  where  $R = H, 1-18C$  alkyl, 6-30C aryl, 7-31C alkaryl or  $OR_{<1>}$  (where  $R_{<1>} =$  as for R excluding H) and each of the aryl gps. can be alkyl-substd.; and opt. also (f) further auxiliaries.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 0 761 759 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
12.03.1997 Patentblatt 1997/11

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C08L 83/04, C08K 5/49**

(21) Anmeldenummer: **96113292.5**

(22) Anmeldetag: **20.08.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FI FR GB IT LI NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**LT SI**

(71) Anmelder: **BAYER AG**  
**51368 Leverkusen (DE)**

(72) Erfinder: **Haselhorst, Rolf, Dr.**  
**51371 Leverkusen (DE)**

(30) Priorität: **01.09.1995 DE 19532316**

(54) **Vernetzbare Siliconzusammensetzungen, ein Verfahren zur Herstellung und deren Verwendung**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft vernetzbare Mischungen, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

**EP 0 761 759 A2**

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft vernetzbare Mischungen, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

Die Verwendung von Siliconen zur abhäsiven, d.h. klebrige Substanzen abweisenden Beschichtung von Substraten, wie z.B. Papieren, Kunststoff oder Metallfolien u.ä. ist seit geraumer Zeit bekannt. Dabei wird eine flüssige Mischung aus einem vinyl-haltigen Polydiorganosiloxan, einem Si-H-haltigen Polydiorganosiloxan (Polyhydrogensiloxan) und einem geeigneten Katalysator auf das Papier aufgetragen und bei höheren Temperaturen durch eine sogenannte Hydrosilylierungsreaktion ausgehärtet (additionsvernetzende Systeme). Es bildet sich hierbei eine feste, auf dem Substrat haftende Siliconschicht. Das Auftragen der Siliconschicht auf das Substrat erfolgt dabei über Walzen, die aus einer Wanne die flüssige, reaktive Siliconmischung aufnehmen und an das Substrat weitergeben. Fällt nun aus technischen Gründen eine solche Substratbeschichtungsmaschine über einen längeren Zeitraum aus, so kann der Siliconfilm bereits bei Raumtemperatur auf den Walzen vernetzen. Die Folge davon sind äußerst schwer zu entfernende Siliconrückstände auf den Walzen, die ein störungsfreies Weiterarbeiten nach Wiederinbetriebnahme der Maschine unmöglich machen.

Da auch in anderen Anwendungen von additionsvernetzenden Siliconsystemen (z.B. LSR) prinzipiell ähnliche Probleme auftreten, sind in der Vergangenheit zahlreiche Additive (Inhibitoren) entwickelt worden, die allesamt die Funktion haben, die reaktiven Mischungen bei Raumtemperatur länger flüssig zu halten. So zeigt z. B. US-A-4 329 275 die Verwendung von Phosphorverbindungen in Kombination mit Peroxiden als Topfzeitverlängerer. Der Zusatz von Peroxiden ist jedoch mit Sicherheitsrisiken bei der Herstellung und Verarbeitung derartiger Mischungen verbunden. US-A-4 645 815 befaßt sich mit der Verwendung von cyclometallisierten Pt-Phosphit-Komplexen. Hierbei wird der Katalysator-Komplex in einem separaten Schritt hergestellt, was mit zusätzlichen Kosten verbunden ist. Beide genannten Lösungsmöglichkeiten besitzen jedoch noch einen weiteren, wesentlich gravierenderen Nachteil. Sie sind für Systeme entwickelt worden, die mit relativ niedrigen Konzentrationen an Katalysator arbeiten (10 ppm). In der Substratbeschichtung werden jedoch Siliconmischungen mit einem deutlich höheren Katalysatorgehalt (100 ppm) eingesetzt. Die oben genannten Inhibitoren erfüllen in Systemen mit derartig hohen Katalysatorkonzentrationen nicht die vom Markt gewünschten Anforderungen im Hinblick auf die Raumtemperaturstabilität. US-A-4 851 452 schlägt den Einsatz von Pt-Vinylsiloxankomplexen in Kombination mit Pt-Phosphin-Komplexen als Katalysatoren mit deutlich herabgesetzter Aktivität bei Raumtemperatur vor. Phosphine besitzen jedoch den Nachteil, daß die Aktivität des Katalysators auch bei höheren Temperaturen ( $T=180^{\circ}\text{C}$ ), also bei Aushärtebedingungen, in merklichem Umfang herabgesetzt wird. Hierdurch sind auch sie für die Anwendung in der Substratbeschichtung nur von sehr begrenztem Wert.

Eine weitere Gruppe häufig verwendeter Inhibitoren sind  $\alpha$ -Hydroxyacetylene, die in US-A-3 445 420 näher beschrieben sind. Diese Verbindungen erhöhen zwar die Topfzeit des Systems im "bulk", sind aber im Hinblick auf die Verlängerung der Topfzeit in dünnen Filmen, wie sie während des Beschichtungsvorganges auf den Walzen vorliegen, äußerst unzufriedenstellend.

Es bestand daher die Aufgabe, geeignete Mischungen bereitzustellen, die auch in schnellen, additionsvernetzenden Siliconsystemen die Aktivität des Katalysators bei Raumtemperatur herabsetzen, ohne die Aushärtezeiten bei Reaktionsbedingungen zu verlängern. Gleichzeitig soll die Mischung einfach und ohne Sicherheitsrisiken hergestellt werden können.

Es wurde nun gefunden, daß die Probleme in additionsvernetzenden Polysiloxanmischungen gelöst werden können, die Pt-Verbindungen oder Pt elementar, ein  $\alpha$ -Hydroxyacetylen oder ein Ester einer Dicarbonsäure und mindestens eine Phosphor-organische Verbindung des weiter unten näher spezifizierten Typs enthalten.

Gegenstand der Erfindung sind daher vernetzbare Mischungen, enthaltend:

- a) mindestens ein Polysiloxan, das über mindestens zwei olefinisch oder acetylenisch ungesättigte Mehrfachbindungen verfügt,
- b) mindestens ein Polyhydrogensiloxan, das über mindestens zwei direkt an das Silicium gebundene Wasserstoffatome verfügt,
- c) mindestens eine die Hydrosilylierung katalysierende Substanz,
- d) mindestens einen Inhibitor und
- e) mindestens eine Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (I):  $\text{PR}_3$  mit  $\text{R} = \text{H}, \text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}, \text{C}_6\text{-C}_{30}\text{-Aryl}, \text{C}_7\text{-C}_{31}\text{-Alkylaryl}, \text{OR}^1$  mit  $\text{R}^1 = \text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$  und  $\text{C}_6\text{-C}_{30}\text{-Aryl}, \text{C}_7\text{-C}_{31}\text{-Alkylaryl}$ ,

wobei die Aryl-Reste gegebenenfalls mit linearen oder verzweigten Alkylresten substituiert sein können und jedes R sowie jedes  $\text{R}^1$  innerhalb des Moleküls eine unterschiedliche Bedeutung haben kann, und

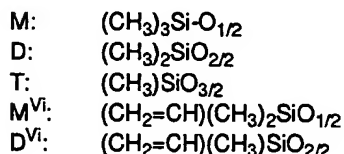
f) gegebenenfalls weitere Hilfsstoffen.

Komponente a) im Sinne der Erfindung ist vorzugsweise ein cyclisches, lineares oder verzweigtes Polysiloxan, das aus Einheiten der allgemeinen Formel (II)

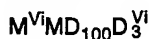


aufgebaut ist. Hierin bedeuten  $R^3$  ein  $C_2$ - $C_8$ -Alkenylradikal, z.B. Vinyl, Allyl, 1-Butenyl, 1-Hexenyl etc. Die Alkenylradikale können an Siliciumatome innerhalb der Kette oder am Ende derselben gebunden sein.  $R^4$  ist ein einwertiger, gesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen aus der Gruppe der substituierten und unsubstituierten Alkyl-, Aryl-, und Arylalkylradikale. Beispiele für die einwertigen Radikale  $R^4$  sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Octyl, u.s.w., Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, u.s.w., Phenyl, Toly, Xylyl, Naphthyl, u.s.w. Benzyl, Phenylethyl, Phenylpropyl. Für die ganzen Zahlen a und b gilt  $0 \leq a \leq 3$  bzw.  $0 \leq b \leq 3$  und  $0 \leq a + b \leq 4$ . Vorzugsweise ist a gleich 0 oder 1. In den Radikalen  $R^4$  der vorliegenden Erfindung können einige oder alle Wasserstoffatome durch Fluor- und / oder Chlor-, Brom-, bzw. Iodatome oder Cyanoradikale substituiert sein. Dies bedeutet, daß  $R^4$  beispielsweise auch ein Chlormethyl-, Trifluoropropyl-, Chlorophenyl-, Dibromophenyl-,  $\beta$ -Cyanoethyl-,  $\beta$ -Cyanopropyl oder  $\gamma$ -Cyanopropylradikal sein kann.

Mit der dem Fachmann vertrauten Nomenklatur



lassen sich folgende Beispiele für die Komponente a) angeben:



Der molare Anteil an ungesättigten Resten des Typs  $R^3$  kann beliebig gewählt werden.

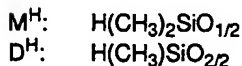
In der Komponente a) sollte bevorzugt der molare Anteil an ungesättigten Resten des Typs  $R^3$  zwischen 0,01 und 10 mmol pro Gramm, besonders bevorzugt 0,05 und 1 mmol pro Gramm und ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 0,7 mmol pro Gramm der Komponente a) betragen. Die Viskosität der Komponente a) beträgt vorzugsweise 0,01 und 100 000 Pa · s, besonders bevorzugt zwischen 10 und 100 000 mPa · s bei 25°C.

Die Komponente b) im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein Polysiloxan, das aus Einheiten der allgemeinen Formel (III)

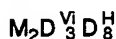
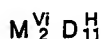
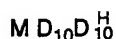


aufgebaut ist, wobei  $R^4$  oben bereits definiert wurde und  $R^4$  gegebenenfalls auch die Bedeutung von  $R^3$ , haben kann. Die stöchiometrischen Indices c und d sind ganze Zahlen mit  $0 \leq d \leq 3$  und  $0 \leq c \leq 2$  sowie  $0 \leq c + d \leq 4$ . Bevorzugt ist  $0 \leq c \leq 1$ .

Beispiele für die Komponente b) mit der dem Fachmann geläufigen Nomenklatur



lassen sich folgende Beispiele für die Komponente b) angeben:



10

(M, D,  $M^{VI}$  und  $D^{VI}$  wie bei Komponente a) definiert.).

Der molare Anteil von direkt an ein Siliciumatom gebundenen Wasserstoffatomen in der Komponente b) kann beliebig gewählt werden.

15 In der Komponente b) liegt vorzugsweise der molare Anteil von direkt an ein Siliciumatom gebundenen Wasserstoffatomen zwischen 0,01 und 17 mmol, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 17 mmol und ganz besonders bevorzugt zwischen 1 und 17 mmol pro Gramm der Komponente b).

20 In der beschriebenen Gesamtmischung sollten vorzugsweise die Komponenten a) und b) in einem solchen Mengenverhältnis vorliegen, daß das molare Verhältnis von direkt an ein Siliciumatom gebundenen Wasserstoffatomen ( $SiH$ ) in der Komponente b) zu den ungesättigten Resten ( $Si$ -Vinyl) in der Komponente a) zwischen 0,05 und 20 beträgt, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 10 und ganz besonders bevorzugt zwischen 1 und 5.

25 Komponente c) im Sinne der Erfindung umfaßt vorzugsweise die Elemente Platin, Rhodium, Iridium, Nickel, Ruthenium und/oder Palladium elementar auf einer Trägersubstanz oder in Form ihrer Verbindungen. Bevorzugt sind Platinverbindungen oder Platin Komplexe, wie zum Beispiel  $H_2PtCl_6$ , Platin-Olefin Komplexe, Platin-Alkohol Komplexe, Platin-Vinylsiloxan Komplexe oder auch elementares Platin auf einer Trägersubstanz, wie z. B. Aktivkohle,  $Al_2O_3$  oder  $SiO_2$ . Besonders bevorzugt ist Komponente c), ein Platin-Vinylsiloxan Komplex. Platin-Vinylsiloxan Komplexe verfügen vorzugsweise im Siloxan über mindestens 2 olefinisch ungesättigte Doppelbindungen, siehe z.B. US-A- 3 715 334.

Unter den Begriff Siloxan fallen Polysiloxane, d.h. zum Beispiel auch Vinylpolysiloxane. Der Anteil der Komponente c) an der Gesamtmischung sollte vorzugsweise zwischen 1 und 1000 ppm, besonders bevorzugt zwischen 1 und 500 ppm und ganz besonders bevorzugt zwischen 25 und 250 ppm betragen.

30 Die Komponente d) im Sinne der Erfindung umfaßt alle nach dem Stand der Technik bekannten Inhibitoren wie z.B. Maleinsäure und ihre Derivate, Amine, Alkylisocyanurate und acetylenisch ungesättigte Alkohole, in die OH-Gruppe an ein der C-C-Dreifachbindung benachbartes Kohlenstoffatom gebunden ist, wie sie z. B. in US 3 445 420 näher beschrieben sind. Vorzugsweise handelt es sich bei der Komponente d) um 2-Methyl-3-buten-2-ol oder 1-Ethynylcyclohexanol oder ( $\pm$ ) 3-Phenyl-1-buten-3-ol. Die Komponente d) wird der Mischung vorzugsweise in einem Mengenanteil von 0,0001 % bis 5 %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung zugesetzt, besonders bevorzugt 0,01 % bis 2 % und ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 1 %.

35 Die Komponente e) im Sinne der Erfindung ist eine Phosphor-organische Verbindung des Typs  $PR_3$ . Hierbei ist R ein Wasserstoffatom oder einwertiges Kohlenwasserstoffradikal aus der Gruppe  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl,  $C_7$ - $C_{31}$ -Alkylaryl. Innerhalb eines Moleküls kann R eine unterschiedliche Bedeutung haben. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist Komponente e) eine Verbindung der Formel  $P(OR^1)_3$  mit  $R^1 = C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl und  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl und  $C_7$ - $C_{31}$ -Alkylaryl, wobei die Arylreste gegebenenfalls mit linearen oder verzweigten Alkylresten substituiert sein können und  $R^1$  innerhalb des Moleküls eine unterschiedliche Bedeutung haben kann. Beispiele für die Komponente e) sind Triphenylphosphin, Triethylphosphin, Tributylphosphin, Phosphorigsäuretrimethylester, Phosphorigsäuretriisopropylester, Phosphorigsäuretriphenylester oder Tris-(2,4-di-tert. butylphenyl)-phosphit. Komponente e) der Erfindung kann ebenfalls Phosphitderivate des Pentaerythrits, wie z.B. des Bio(2,4-Di-tert.butylphenyl)pentaerythritol-di-phosphits (erhältlich bei der Firma Great Lakes unter dem Handelsname Alkanox P24®) umfassen. Die Komponente e) der vorliegenden Erfindung wird vorzugsweise in einem Mengenanteil von 0,0001 % bis 5 %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, zugesetzt, besonders bevorzugt 0,001 % bis 4 % und ganz besonders bevorzugt zwischen 0,001 % und 2,5 %.

50 Hilfsstoffe (Komponente f)) im Sinne der Erfindung sind z.B. Polysiloxanharze, die aus Bausteinen der allgemeinen Formeln (II) und (III) aufgebaut sind, Füllstoffe, die die mechanischen und elektrischen Eigenschaften der ausgehärteten erfindungsgemäßen Mischung positiv beeinflussen, wie z.B. pyrogene und gefällte Kieselsäuren mit einer BET-Oberfläche von 50 bis 500  $m^2/g$ . Derartige Füllstoffe können oberflächenmodifiziert sein, z.B. mit siliziumorganischen Verbindungen. Die Modifizierung kann auch während der Einarbeitung in das Polymer durch Zusatz von z.B. Hexamethyldisilazan oder 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisilazan unter Zusatz von Wasser erreicht werden.

55 Weiter können als Füllstoffe Substanzen wie z.B. Diatomeenerden, feinteilige Quarzmehle, amorphe Kieselsäuren oder Ruße eingesetzt werden.

In einer weiteren Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mischungen zusätzlich Wasser oder ein organisches Lösungsmittel.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegen die Komponenten a) und b) in einem solchen Mengenverhältnis vor,

daß das Verhältnis SiH:Si-Vinyl zwischen 0,1 und 10,  
 5 der Gehalt an Komponente c) zwischen 1 und 1000 ppm,  
 der Gehalt an Komponente d) zwischen 0,0001 bis 5 % und  
 der Gehalt an Komponente e) zwischen 0,0001 bis 5 % beträgt,

wobei sich die Mengenangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Mischung beziehen.

10 Gegenstand dieser Erfindung ist zudem ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen vernetzbaren Mischungen. Dabei werden vorzugsweise die Komponenten a), d) und e) vermischt, danach die Komponente b) und abschließend die Komponente c) zugegeben.

Gegenstand dieser Erfindung ist zudem die Verwendung der erfindungsgemäßen vernetzbaren Mischung zur Substratbeschichtung.

15 Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung. Die Erfindung ist jedoch nicht auf die Beispiele beschränkt.

### Ausführungsbeispiele

20 In den folgenden Beispielen beziehen sich, sofern nicht anderweitig definiert, alle Gewichtsteile und Prozentangaben auf das Gewicht der gesamten Mischung.

### Allgemeine Versuchsvorschrift für die Beispiele 1a bis 1j.

25 Die in dieser Vorschrift fehlenden Mengenangaben sowie die Art der Verbindungen und die Versuchsergebnisse finden sich in Tabelle 1.

9,15 g eines verzweigten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von  $\eta = 250 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  und einem Gehalt von direkt an das Silicium gebundenen Vinylgruppen von 0,32 mmol/g werden gegebenenfalls mit einem  $\alpha$ -Hydroxyacetylen (siehe Tab. 1) und gegebenenfalls einer Phosphor-organischen Verbindung (siehe Tab. 1) gemischt. Anschließend werden 30 0,75 g eines Polyhydrogensiloxans zugegeben, das einen Anteil von direkt an das Silicium gebundenen Wasserstoffatomen von 11,3 mmol/g hat. Abschließend wurde eine ausreichende Menge einer Lösung eines Pt-Vinylsiloxan-Komplexes dem beschriebenen Vinyl-haltigen Polymer zugegeben, um einen Pt-Gehalt von 100 ppm einzustellen. Die Abkürzungen in der folgenden Tabelle bedeuten:

35 ECH : 1-Ethynylcyclohexanol  
 PhB : ( $\pm$ )-3-Phenyl-1-butin-3-ol  
 PoV1: Triphenylphosphit  
 PoV2: Triethylphosphit  
 PoV3: Triisopropylphosphit  
 40 PoV4: Tris-(2,4-di-tert. butylphenyl)-phosphit  
 PoV5: Triphenylphosphinoxid (Vergleich)  
 PoV6: Trimethylphosphit

45

50

55



Tabelle 1

Bsp. -Nr.	$\alpha$ -Hydroxyacetylen	Menge	Phosphororganische Verbindung	Menge	Topfzeit im dünnen Film	Topfzeit im Bulk
1a <sup>1)</sup>	ECH	27 mg	-	-	20 min	24 h
1b <sup>1)</sup>	-	-	PoV4	10 mg	5 s	5 s
1c	ECH	27 mg	PoV4	10 mg	22 h	>10 Tage
1d	ECH	27 mg	PoV3	10 mg	3 h 15 min	>6 Tage
1e	ECH	27 mg	PoV2	10 mg	4 h 15 min	>6 Tage
1f	ECH	27 mg	PoV6	10 mg	2 h 20 min	>6 Tage
1g <sup>1)</sup>	-	-	PoV1	10 mg	1 h 40 min	>6 Tage
1h	ECH	27 mg	PoV1	10 mg	22 h	>10 Tage
1i <sup>1)</sup>	PhB	10 mg	-	-	20 min	24 h
1j	PhB	10 mg	PoV1	10 mg	26 h	>10 Tage

<sup>1)</sup> Vergleichsbeispiele

Die Kombination der Komponenten d) und e) ist ein wesentlicher Bestandteil dieser Erfindung. Wie aus den Vergleichsbeispielen 1a, 1b, 1g und 1i ersichtlich, führt die Anwesenheit nur einer der beiden Komponenten nicht zu einer langen Tropfzeit.

### Beispiel 2

Im folgenden Beispiel soll der Einfluß bestimmter Phosphor-organischer Verbindungen auf die Aushärtezeiten bei  $T = 180^\circ\text{C}$  demonstriert werden. Zu 8,96 g des in Beispiel 1 beschriebenen vinyl-haltigen Polymers wurden ein  $\alpha$ -Hydroxyacetylen und eine Phosphor-organische Verbindung in der in Tabelle 2 näher beschriebenen Art und Menge gegeben. Danach wurden 0,21 g des in Beispiel 1 beschriebenen Polyhydrogensiloxans und eine ausreichende Menge der in Beispiel 1 beschriebenen Katalysatorlösung zugegeben, um einen Pt-Gehalt von 100 ppm einzustellen. Ergebnisse siehe Tabelle 2.

Tabelle 2

$\alpha$ -Hydroxyacetylen	Menge	Phosphororganische Verbindung	Menge	Topfzeit im dünnen Film	Aushärtezeit bei $T = 180^\circ\text{C}$
ECH	27 mg			20 min	7 s
ECH	27 mg	PoV4	10 mg	21 h	7 s
ECH	27 mg	PoV5	10 mg	50 min	>60 s

### Beispiel 3

Das folgende Beispiel soll den synergistischen Effekt der inhibierenden Wirkung eines Dicarbonsäureesters und einer Phosphor-organischen Verbindung demonstrieren.

9,15 g eines verzweigten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von  $\eta = 250 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  und einem Gehalt von direkt an das Silizium gebundenen Vinylgruppen von  $0,32 \text{ mmol g}^{-1}$  werden mit einer Phosphor-organischen Verbindung und einem Dicarbonsäureester vermischt. Anschließend werden 0,55 g eines Polyhydrogensiloxans zugegeben, das einen Anteil von direkt an das Silizium gebundenen Wasserstoffatomen von  $11,3 \text{ mmol g}^{-1}$  besitzt. Anschließend wird eine ausreichende Menge einer Lösung eines Pt-Vinylsiloxankomplexes zugegeben, um einen Pt-Gehalt von 100 ppm einzustellen. Die genauen Mengen sowie die Art der eingesetzten Inhibitoren sind der Tabelle 3 zu entnehmen. Die

Bezeichnung der Phosphor-organischen Verbindung in analog Beispiel 1.

Tabelle 3

Bsp.-Nr.	Dicarbonsäureester	Menge	Phosphororganische Verbindung	Menge	Topfzeit im dünnen Film
3a <sup>1</sup>	Maleinsäuredimethylester	0 mg	PoV4	10 mg	5 s <sup>2</sup>
3b <sup>1</sup>	Maleinsäuredimethylester	32 mg	PoV4	0 mg	25 min
3c	Maleinsäuredimethylester	32 mg	PoV4	10 mg	12 h

<sup>1</sup>) Vergleichsbeispiel

<sup>2</sup>) Die gesamte Mischung vergelte unmittelbar nach der Zudosierung der Pt-Katalysatorlösung

### Patentansprüche

#### 1. Vernetzbare Mischung, enthaltend

a) mindestens ein Polysiloxan, das über mindestens zwei olefinisch oder acetylenisch ungesättigte Mehrfachbindungen verfügt,

b) mindestens ein Polyhydrogensiloxan, das über mindestens zwei direkt an das Silizium gebundene Wasserstoffatome verfügt,

c) mindestens eine die Hydrosilylierung katalysierende Substanz,

d) mindestens einen Inhibitor und

e) mindestens eine Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (I):  $PR_3$  mit  $R = H, C_1-C_{18}\text{-Alkyl}, C_6-C_{30}\text{-Aryl}, C_7-C_{31}\text{-Alkylaryl}, OR^1$  mit  $R^1 = C_1-C_{18}\text{-Alkyl}$  und  $C_6-C_{30}\text{-Aryl}, C_7-C_{31}\text{-Alkylaryl}$ ,

wobei die Aryl-Reste gegebenenfalls mit linearen oder verzweigten Alkylresten substituiert sein können und jedes R sowie jedes  $R^1$  innerhalb des Moleküls eine unterschiedliche Bedeutung haben kann, und

f) gegebenenfalls weiteren Hilfsstoffen.

2. Vernetzbare Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente c) eine Pt-Verbindung oder Platinkomplexe oder elementares Platin auf einer Trägersubstanz ist.

3. Vernetzbare Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente c) ein Platin-Vinylsiloxan-Komplex ist, in dem das Siloxan über mindestens zwei olefinisch ungesättigte Doppelbindungen verfügt.

4. Vernetzbare Mischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente d) 2-Methyl-3-butin-2-ol oder 1-Ethynylcyclohexanol oder ( $\pm$ )-3-Phenyl-1-butin-3-ol ist.

5. Vernetzbare Mischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente e) eine Verbindung der Formel  $P(OR^1)_3$  ist mit  $R^1 = C_1-C_{18}\text{-Alkyl}, C_6-C_{30}\text{-Aryl}$  und  $C_7-C_{31}\text{-Alkylaryl}$ , wobei die Aryl-Reste gegebenenfalls mit linearen oder verzweigten Alkylresten substituiert sein können und  $R^1$  innerhalb des Moleküls eine unterschiedliche Bedeutung haben kann.

6. Vernetzbare Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß diese zusätzlich Wasser enthalten kann.

7. Vernetzbare Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß diese zusätzlich ein organisches Lösungsmittel enthalten kann.

8. Vernetzbare Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten a) und b) in einem solchen Mengenverhältnis vorliegen, daß das Verhältnis SiH:Si-Vinyl zwischen 0,01 und 300 beträgt, der Gehalt an Komponente c) zwischen 1 und 1000 ppm, der Gehalt an Komponente a) zwischen 0,0001% bis 5 % und der Gehalt an Komponente e) zwischen 0,0001% bis 5 % beträgt, wobei sich die Mengenangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Mischung beziehen.

9. Verfahren zur Herstellung einer vernetzbaren Mischung nach einem der Ansprüche 1-8, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten a), d) und e) vermischt werden, anschließend die Komponenten b) und zuletzt die Komponente c) zugegeben wird.

10. Verwendung der vernetzbaren Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Substratbeschichtung.

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 761 759 A3**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(88) Veröffentlichungstag A3:  
17.09.1997 Patentblatt 1997/38

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C08L 83/04, C08K 5/49**

(43) Veröffentlichungstag A2:  
12.03.1997 Patentblatt 1997/11

(21) Anmeldenummer: 96113292.5

(22) Anmeldetag: 20.08.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FI FR GB IT LI NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**LT SI**

(71) Anmelder: **BAYER AG**  
**51368 Leverkusen (DE)**

(72) Erfinder: **Haselhorst, Rolf, Dr.**  
**51371 Leverkusen (DE)**

(30) Priorität: 01.09.1995 DE 19532316

(54) **Vernetzbare Siliconzusammensetzungen, ein Verfahren zur Herstellung und deren Verwendung**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft vernetzbare Mischungen, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

**EP 0 761 759 A3**



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 96 11 3292

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y	US 5 334 687 A (M. IKENO) * Ansprüche 1,5,6,9 * ---	1-10	C08L83/04 C08K5/49
D,Y	US 4 329 275 A (M. HATANAKA ET AL.) * Spalte 5, Zeile 38 - Zeile 45 * * Anspruch 1 * -----	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C08K C08L C09D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 15.Juli 1997	Prüfer Hoepfner, W
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 01.92 (P04C03)